

# 가소화된 P(VdF-co-HFP)계 고분자 전해질의 기계적 성질 및 이온전도도

최중국 · 김성훈<sup>†</sup>

한양대학교 공과대학 섬유고분자공학과, 기능성고분자 신소재연구센터  
(1999년 9월 13일 접수)

## Mechanical Properties and Ionic Conductivities of Plasticized Gel Polymer Electrolyte Based on P(VdF-co-HFP)

Jong Kuk Choi and Seong Hun Kim<sup>†</sup>

Center for Advanced Functional Polymer, Department of Fiber & Polymer Engineering,  
College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

<sup>†</sup>e-mail : kimsh@email.hanyang.ac.kr

(Received September 13, 1999)

요약: 겔형 고분자 전해질에 적용 가능한 고분자 매트릭스 중 우수한 기계적 성질 및 높은 유전상수 ( $\epsilon=8\sim 13$ )를 가지는 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)[P(VdF-co-HFP)]을 사용하고, Ethylene carbonate (EC)/ $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL)의 혼합용매와 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>를 각각 유기용매와 리튬염으로 사용하여 다양한 농도의 전해액 및 겔형의 고분자 전해질을 제조하였다. 제조된 고분자 전해질의 기계적 성질 및 이온전도도를 고분자 매트릭스와 전해액의 혼합비율에 따라 측정하였다. 28.6 wt%의 P(VdF-co-HFP)가 함유된 PVH40이 25°C에서  $1.09 \times 10^{-3}$  S/cm의 가장 높은 이온전도도 값을 보였고, 인장강도, 인장탄성율, 압축탄성율 모두 P(VdF-co-HFP)의 함량에 따라 증가했으며 PVH70과 PVH80 사이에서 급격한 변화를 나타내었다. 동역학적 특성 측정 시 전형적인 겔의 거동을 보였고, 적용한 변형의 크기에 따라 저장탄성율 ( $G'$ )과 손실탄성율 ( $G''$ )이 변화되었다.

ABSTRACT: Gel polymer electrolytes were prepared from poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)[P(VdF-co-HFP)] that had higher mechanical properties as well as higher dielectric constant ( $\epsilon=8\sim 13$ ) than other polymeric matrix. Mechanical properties and ionic conductivities have been investigated as a function of blend ratio of electrolyte solution and polymer matrix. Ethylene carbonate (EC)/ $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL) and lithium triflate (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) were used as solvent and salt, respectively. The mechanical properties such as tensile strength, tensile modulus, compression modulus, and dynamic shear modulus were evaluated. The highest ionic conductivity was  $1.09 \times 10^{-3}$  S/cm for PVH40 containing 28.6 wt% of P(VdF-co-HFP) at 25°C. Tensile strength, tensile modulus and compression modulus were increased with P(VdF-co-HFP) content and abruptly changed between PVH70 and PVH80. Dynamic shear moduli showed a typical gel behavior and changed with shear strain.

Keywords: gel polymer electrolyte, mechanical property, P(VdF-co-HFP), ionic conductivity.

### 서 론

최근 소형 정보통신기기를 즉 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 보급으로 시간과 공간에 구애받지

않고 원하는 정보를 공유할 수 있게 되었고, 전원으로 충·방전이 가능하고 에너지 효율이 높으며 수은이나 카드뮴같은 중금속의 오염이 없어 환경친화적인 리튬이온 2차 전지가 많은 관심을 받고 있다.<sup>1-3</sup> 이러

한 리튬이온 2차 전지에 적합한 고분자 전해질은 크게 무용매 고분자 전해질과 겔형의 고분자 전해질, hybrid 고분자 전해질로 구분될 수 있다. 이중 무용매 고분자 전해질은 극성기(O, N)를 갖는 고분자와 염으로만 구성된 물질로써 고분자가 염과 착체를 형성하고, 고분자 사슬의 세그먼트 운동을 통해 이온을 이동시키는 시스템으로 1973년 Wright에 의해 poly(ethylene oxide) (PEO)와 알칼리 금속염과의 결정성 착체 형성이 발표되고,<sup>4</sup> 1978년 Armand에<sup>5</sup> 의해 PEO와 알칼리 금속염의 이온전도현상이 발견되 리튬2차전지에의 응용이 제안된 이후로 많은 연구가 진행되었다. 그 결과 1) PEO 사슬에 다른 단량체를 도입하는 방법 (linear copolymer),<sup>6-8</sup> 2) PEO 사슬에 곁가지를 그래프트시켜 comb 형태의 고분자를 합성하는 방법 (branched polymer),<sup>9,10</sup> 3) 기계적 특성의 향상을 위해 가교시켜 network를 형성시키는 방법 (network polymer)으로<sup>11-14</sup> 새로운 무정형 고분자들이 개발되었다. 그러나 이러한 무용매 고분자 전해질의 경우 현재까지 상온에서의 낮은 이온전도 특성으로 인해 실제응용에 한계를 가지고 있다.

이와는 달리 값싸고 쉽게 제조할 수 있으며, 상온에서 이온전도도가 높은 가소화된 겔형의 고분자 전해질이 최근에 개발되기 시작하였으며, 이들 겔형의 고분자 전해질은 고분자가 전해질 필름의 지지체 역할을 하고, 가소제에 의해 염이 해리되고 이온이 이동되는 시스템으로 가소제로 쓰이는 유기용매는 저점도, 높은 유전상수, 비휘발성, 우수한 전기화학적 안정성 등 액체전해질에서 기본적으로 요구되는 특성이외에 고분자 매트릭스와의 상용성이 적절히 유지되는 요구조건을 고려하여 주로 2성분계 또는 3성분계가 사용되었다. 고분자 매트릭스로서는 poly(acrylonitrile) (PAN),<sup>15,16</sup> poly(vinyl chloride) (PVC),<sup>17</sup> poly(methylmethacrylate) (PMMA),<sup>18,19</sup> poly(vinylidene fluoride) (PVdF)가<sup>20-26</sup> 사용되었다. 이중 PVdF계 고분자 전해질에 대한 연구로 Tsuchida 등은<sup>20,21</sup> 몰비 50/30/20의 PVdF/propylene carbonate/lithium 전해질의 이온전도도가 상온 근처의 온도에서  $10^{-5}$  S/cm 정도이며, 리튬염과 높은 비점, 유전상수를 가지는 가소제의 종류에 의존하고, X-ray 연구에 의해 리튬염이 고분자 전해질내에 균일하게 분산된다고 보고되어 있으며, Abraham 등은<sup>22</sup>

유기용매로서 propylene carbonate (PC), LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 염의 PVdF계 전해질이 치수안정성에 있어서 넓은 조성범위를 나타내고 약 30 °C에서  $1.74 \times 10^{-3}$  S/cm의 이온전도도를 보인다고 보고하였다. 또한 Mclntyre 등은<sup>23</sup> 가소제로 DMF, DMSO, tetraethylene glycol dimethyl ether (TG) 등을 사용하여 제조한 고분자 전해질이 열적으로 가소성을 보이며 상온에서 약  $10^{-3}$  S/cm의 이온전도도를 보인다고 하였다. 한편 Croce 등은<sup>24</sup> lithium NMR 연구를 통해 가소제의 선택이 리튬이온의 유동도에 상당한 영향을 미치지만 이온전도도에는 염의 선택이 더욱 중요하다고 하였으며, Whang 등은<sup>25</sup> 가소제로서 말단기가 Cl로 치환된 저분자량의 poly(ethylene ether) (PEC)를 사용하여 제조한 PVdF계 고분자 전해질이 상온에서 약  $10^{-4}$  S/cm의 이온전도도를 보이며, PEC의 함유량이 이온전도도에 상당한 영향을 미친다고 하였다.

그러나 지금까지 가소화된 고분자 전해질의 연구들의 대부분은 상온에서의 이온전도도 향상에 그 초점이 맞춰져 있었고, 15~30 μm의 두께의 박막으로 제조되어 반복되는 충방전 동안 발생하는 전극의 형태학 변화에 기인한 용력발생이나 전극 적층시 가해지는 압력을 견디면서 두 전극 사이에서 리튬이온의 수송, 분리막, 결합제 등의 역할을 수행하는 동시에, 연구개발 단계에서 공정개발 단계, 양산 단계로 갈수록 상당히 중요한 영향을 미치는 고분자 전해질 자체의 기계적 성질에 대한 연구는 거의 수행되지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 고분자 매트릭스로서 다른 고분자 매트릭스보다 보다 높은 유전상수 ( $\epsilon=8\sim 13$ )를 가지며 인장강도, 인장탄성율, 압축강도, 압축탄성율 등에 있어서 우수한 기계적 성질을 가지는 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [P(VdF-co-HFP)]를 사용하여 겔형의 고분자 전해질을 제조하고, 고분자 매트릭스의 함유량(중량 %)에 따라 고분자 전해질의 인장강도, 인장탄성율, 압축탄성율 등의 기계적 성질과 이온전도도를 측정하여 최적의 고분자 매트릭스/리튬전해액의 함량을 조사하였다.

## 실 험

시 약. 고분자 매트릭스로서 사용된 P(VdF-co-

HFP) (MW : 400000, Pellet, Aldrich Chemical Co.)는 진공 하 50 °C에서 24시간 동안 건조한 후에 사용하였다. 고분자 전해질에서 리튬이온의 운반체 역할을 하는 유기용매로 쓰인 ethylene carbonate (EC, Aldrich Chemical Co.),  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL, Aldrich Chemical Co.)는 molecular sieve 상에서 무수화시켜 사용하였으며, 공용매로 acetone (99.0%, Showa Chemical Co.)을 사용하였다. 리튬염으로 사용된 lithium triflate (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Aldrich Chemical Co.)는 사용 전 진공 하 80 °C에서 48시간 동안 건조하였다.

**겔형 고분자 전해질 필름의 제조.** 리튬염을 함유하고 있는 다양한 조성비의 모든 겔형 고분자 전해질 필름은 solution casting 방법으로 제조하였다.

**전해액 및 고분자 전해질 용액의 제조:** Pellet상의 P(VdF-co-HFP)를 아세톤과 함께 100 mL 플라스크에 넣고 상온에서 2시간 동안 교반시킨 후 50 °C에서 30분간 추가 교반시켜 완전히 용해시켰다. 전해액인 동시에 가소제로 쓰인 리튬전해액은 EC/ $\gamma$ -BL (1 : 1 몰비)의 혼합용매를 사용하고 리튬염으로 lithium triflate를 사용하여 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 M 농도로 각각 제조하였고, 이중 1 M 리튬전해액을 용해된 P(VdF-co-HFP)와 함께 1시간 동안 교반시켜 투명한 고분자 전해질 용액을 제조하였다.

**이온전도도 측정을 위한 전해질 필름 제조:** 생성된 고분자 전해질 용액을 슬라이드 글라스 위에 적당량 떨어뜨린 후 탁타나이프를 사용하여 약 100  $\mu$ m에서 120  $\mu$ m 두께의 필름을 얻었다.

**기계적 성질 측정을 위한 전해질 필름 제조:** 고분자 전해질 용액을 85 × 25 × 20 mm 크기를 가진 사각형의 Teflon mold에 넣고 용매로 사용된 아세톤을 완전히 증발시켜 측정용도에 따라 0.3~2.3 mm의 두께를 가지는 반투명한 겔형의 고분자 전해질 필름을 얻을 수 있었다. 필름의 두께는 Teflon mold에 넣는 용액의 양으로 조절하였다. 본 연구에서 제조한 모든 시료의 조성 및 기호를 Table 1에 요약하였다. PVH는 고분자 매트릭스로서 사용된 P(VdF-co-HFP)를, 1 M electrolyte solution (ES)는 1 M 농도의 리튬전해액을 나타내며 40, 45, 50, 60, 70, 80은 각각 리튬전해액에 대한 PVH의 중량%를 의미한다.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) 측정.

**Table 1. Composition of P(VdF-co-HFP) Gel Polymer Electrolytes Containing 1 M Electrolyte Solution**

sample name	PVH content against ES (wt%)	content of each component in total wt%	
		PVH	1 M ES
PVH40	40	28.6	71.4
PVH45	45	31.0	69.0
PVH50	50	33.3	66.7
PVH60	60	37.5	62.5
PVH70	70	41.2	58.8
PVH80	80	44.4	55.6

PVH: Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene).  
ES: Electrolyte solution.

겔형 고분자 전해질의 열적 특성을 시차주사열량계 (Perkin-Elmer DSC7)를 사용하여 조사하였다. 시료는 알루미늄 팬으로 밀봉하였고, 헬륨분위기 하에서 측정하였다. -70 °C에서 60 °C까지의 온도범위에서 10 °C/min 속도로 승온시키며 시료의 열적 특성을 측정하였다.

**이온전도도 측정.** 겔형 고분자 전해질 필름의 이온전도도는 Mettler hot stage가 장착된 Solatron사의 frequency response analyzer를 사용하여 1~1.0 × 10<sup>6</sup> Hz의 주파수 영역에서 복소 임피던스 스펙트럼으로부터 구하였다. 측정시 사용된 셀은 stainless steel (SUS304)을 비활성전극 (blocking electrode)으로 사용하여 sandwich형으로 제조하였다. 25~60 °C의 온도범위에서 얻어진 복소 임피던스 스펙트럼에서 구한 전해질의 벌크저항으로부터 고분자 전해질의 이온전도도 ( $\sigma$ )를 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$\sigma (\text{Scm}^{-1}) = \frac{l}{R_b \cdot A} \quad (1)$$

여기서,  $l$ 은 고분자 전해질 필름의 두께,  $A$ 는 고분자 전해질 필름의 표면적,  $R_b$ 는 고분자 전해질의 저항을 나타낸다.

**기계적 성질 측정.**

**정역학적 성질 측정:** 전해질 필름의 정역학적 성질로 인장시험은 ASTM D882에 따라 Instron Model 4465를 사용하여 측정하였다. 인장시험시 10 N의 load cell을 사용하였고, 시료의 gauge length는

20 mm, grip distance는 40 mm, cross head speed는 50 mm/min으로 하여 측정하였다. 압축시험시 5 KN의 load cell을 사용하였고, 시료는 지름 25 mm, 두께 2±0.3 mm로 하여, 10 mm/min의 cross head speed로 측정하였다. 모든 시험은 각 시료당 5번을 실행하여 평균값을 취하였다.

**동역학적 성질 측정:** 겔형 고분자 전해질의 동역학적 성질은 Rheometrics사의 ARES를 사용하여 질소 분위기 하 30~60 °C의 온도범위에서 측정하였다. 이때 측정된 주파수 범위는 0.05~100 Hz이고 사용된 시료의 지름은 25 mm, 두께는 2.0±0.3 mm 이었다.

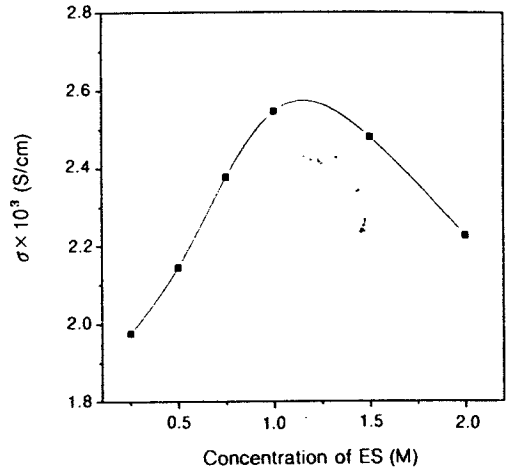
**결과 및 고찰**

**이온전도도.** 일반적으로, 겔형 고분자 전해질에 있어서 이온전도도는 다양한 인자, 즉 전해액에 포함되어 있는 전해질의 수와 이동도 뿐만 아니라 고분자 지지체내에서의 연속적인 전도경로형성 등과 밀접한 관계에 있고, 이들 인자들을 최적화함으로써, 높은 이온전도도를 실현시킬 수 있다.<sup>3</sup> 먼저 액체전해질에 있어서 이온전도도는 간단히 다음과 같은 식 (2)로 나타낼 수 있다. 식 (2)에서 이온전도도는 전하운반체인 이온의 수 뿐만 아니라 그 이동도에 의해서도 변할 수 있다는 것을 보여준다.

$$\sigma = \sum n_i e \mu_i \tag{2}$$

여기서,  $n_i$ 는  $i$ 종의 이온의 수,  $e$ 는 전하량,  $\mu_i$ 는  $i$ 종의 이온의 이동도를 의미한다.

Figure 1은 전해액 (EC/γ-BL/lithium salt)의 농도에 따른 이온전도도의 변화를 나타낸 것으로 전해액의 농도가 증가할수록 점차적으로 이온전도도가 증가하다가 1 M 농도부근에서 최대의 이온전도도가 나타나고, 다시 감소함을 확인할 수 있다. 이러한 이온전도도의 농도의존성은 이온-이온간의 상호작용으로 설명되어질 수 있다. 전해액의 농도가 증가할수록 전하운반체인 자유이온의 수가 증가되는 반면 이온상호간의 거리는 짧아져 이온간의 상호작용이 강해지게 된다. 따라서 어느 임계농도를 지나면 이러한 상호작용으로 말미암아 자유이온이 이온쌍이나 이온집합체를 형성하고, 그 결과로서 실질적인 전하운반체의 수와 그들의 이동도가 감소하게 됨으로써 이온전도도가 감소하는 것으로 사료된다. 그러므로 EC/γ-BL/lithium salt 전해액의 경우, 본 연구에서 논의될 겔형 고분자 전해질에 적합한 최적의 농도로 1 M 전해액을 확인할 수 있었다.



**Figure 1.** Ionic conductivity with concentration of lithium salt solution electrolyte.

두번째로 전하를 가지고 있는 이온들이 효과적으로 이동할 수 있는 전도경로를 고려해야 한다. 겔형 고분자 전해질의 구조에 있어서 전도경로 즉, 전해액은 리튬이온이 겔형 고분자 전해질의 한쪽 면에서 반대면으로 이동을 해야하기 때문에 두께방향으로 연속적이어야 한다. 또한 지지체, 즉 고분자 매트릭스는 모든 방향으로 연속적이어야 한다.<sup>27</sup>

Figure 2는 다양한 온도에서 전해액에 대한 고분자 지지체의 함량에 따른 겔형 고분자 전해질의 이온전도도 변화를 나타내고 있다. 이온전도도는 고분자 함량이 증가할수록 감소함을 보여주고 있으며, 특히 PVH70과 PVH80사이에서 급격한 감소를 나타내고 있다. 본 시스템에서는 전해액의 농도가 1 M로서 고정되어 있기 때문에 얼마나 많은 연속적인 전도경로가 효과적으로 형성되어 있는지의 여부에 따라 이온전도도가 결정되어질 수 있다. 따라서, 고분자 지지체의 양이 증가할수록 즉, 전해액의 양이 감소할수록 이온전도도는 연속적인 전도경로형성의 감소로 인해

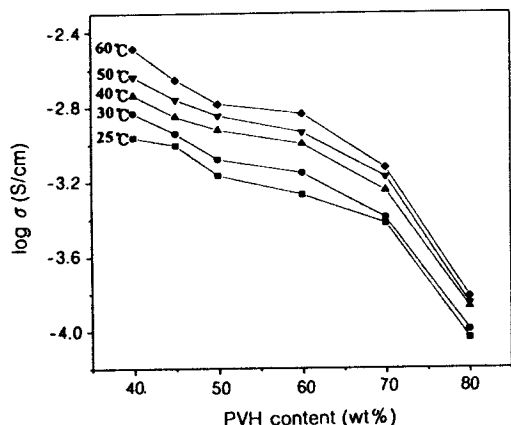


Figure 2. Ionic conductivity as a function of PVH content against ES various temperatures.

감소하게 된다. 특히 PVH70과 PVH80의 경우 고분자 지지체의 함량이 어느 한계이상이면 연속적인 이온전도경로의 정도가 급격히 감소하게 되고, 따라서 급격한 이온전도도의 감소가 나타나는 것으로 사료된다.

Figure 3은 각기 다른 조성별로 온도에 따른 전도도의 변화를 나타낸 것이다. 관계가 선형적인 것으로 보아 이온전도도는 식 (3)에 의한 Arrhenius 거동을 보인다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

여기서,  $\sigma$ 는 전도도,  $\sigma_0$ 는 지수 앞자리인자,  $E_a$ 는 활성화 에너지를 의미한다.

이는 고분자 전해질의 이온전도가 비결정 영역에서 고분자 사슬의 세그먼트 운동에 의한 메카니즘으로 일어나는 고분자 매트릭스내의 동적인 configuration의 변화에 의해서가 아니라 고분자 매트릭스에 둘러싸여 있는 용매의 경로를 통해 일어나는 것으로 생각된다.<sup>20</sup>

특히 PVH70과 PVH80사이에서 전도도가 급격히 변함에도 불구하고 활성화 에너지는 거의 비슷한데, 이는 Tsuchida 등이<sup>20,21</sup> 보고한 바와 같이 활성화 에너지는 고분자 지지체의 함량과 무관하며, 전해액내의 전하운반체 이온의 수 즉, 농도와 이동도에 의존하므로 본 시스템에서는 전해액의 농도가 1M 농도

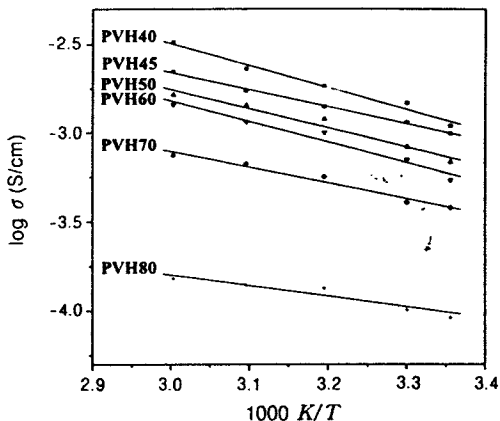


Figure 3. Temperature dependence on the ionic conductivity for various PVH content against ES.

로 고정되어있어 이에 따른 활성화 에너지의 변화가 없는 것으로 생각된다. 이는 다시 위에서 언급한 PVH70과 PVH80에서 급격한 이온전도도의 변화가 절형 고분자내에서의 연속적인 전도경로의 형성과 관계가 깊다는 것을 보여주고 있다.

Figure 4는 가소화된 절형 고분자 전해질과 리튬전해액의 DSC 측정결과를 나타낸 것이다. 약 -43 °C와 -3 °C 근처에서 각각 고분자 전해질 필름의 재결정화와 용융피크가 나타남을 알 수 있다. 동일한 결과가 리튬염과 혼합용매로 이루어진 리튬전해액에서도 나오는 것으로 보아 이는 -43 °C와 -3 °C에서 각각 혼합용매와 리튬염의 결정성 착체형성과 그 용융에 기인하는 것으로 생각된다.<sup>28</sup> 따라서 이러한 혼합용매와 리튬염의 결정성 착체는 이온의 전도경로를 방해하여 이온전도도를 감소시키기 때문에 그 결정성 착체가 용융되기 시작하는 -3 °C 근처에서 이온전도도의 급격한 변화가 있을 것으로 생각된다.

기계적 성질. 겔은 액체가 실질적인 양으로 포함되어 있는 두가지이상의 물질로 이루어진 고체이거나 고체와 유사한 성질을 가지며 유연한 물질을 말한다. 이러한 겔은 크게 화학적으로 가교결합이 일어난 것과 물리적으로 고분자 사슬이 얽혀 형성된 3차원 망상구조의 두 종류로 분류할 수 있다. 물리적 겔의 경우에 있어서는 가교가 공유결합과 같이 한 점으로 이루어지는 것이 아니라 더 확장된 구조 즉, junction zone이나 더 나아가 입자구조로 이루어진다.<sup>29</sup> 본 연구에서

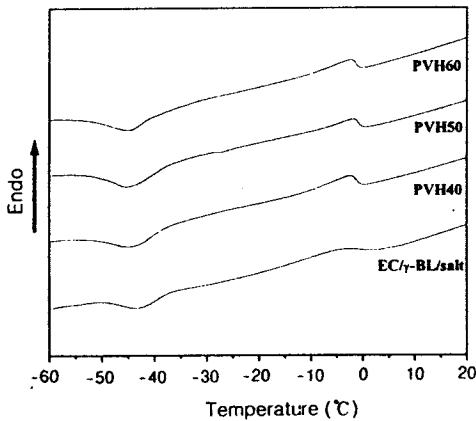


Figure 4. DSC thermograms of gel polymer electrolyte films and 1 M electrolyte solution (EC/ $\gamma$ -BL/salt).

는 리튬전해액이 포함된 물리적으로 형성된 겔형 고분자 전해질의 기계적 성질에 대해 조사해 보았다.

**정역학적 성질:** 일반적으로 고분자 필름의 인장시험은 고분자의 기계적 성질을 조사하기 위하여 행하여지고 있다. 그러나 고분자 전해질 필름의 경우 롤형이나 각형의 전지제작시 상당한 압력을 받으면서 전극과의 분리막으로서 작용을 하기 때문에 전지의 수명 및 제조공정 상 압축특성도 매우 중요하다. 제조한 겔형 고분자 전해질 필름의 세 가지의 중요한 기계적 성질이 인장-변형 또는 압축-변형 곡선으로부터 얻어졌다.

Figure 5는 인장시험시 PVH 함량에 따른 각각의 응력-변형 곡선을 나타낸 것이다. 측정된 모든 시료가 고분자 지지체로서 사용된 P(VdF-co-HFP)의 열가소성 탄성체의 성질에 기인하여 탄성체와 유사한 거동을 보였으며, 고분자 지지체가 가장 적게 포함된 (약 28.6 wt%) PVH40의 경우라 할지라도 213%의 높은 인장변형율과 더불어 1.1 MPa의 인장강도를 보임을 알 수 있었다. 특히 PVH70과 PVH80을 제외하고는 인장변형율이 PVH 함량이 증가할수록 증가하는데 이는 PVH의 함량이 증가할수록 겔의 가역적인 3차원 망상구조의 발현이 더욱 증대되어, 연속적인 고분자 매트릭스의 겔 형성이 가능하기 때문이라고 생각된다.<sup>30,31</sup> Figure 6은 인장시험시 PVH의 함량에 따른 인장탄성율을 나타낸 것이다. 역시 PVH 함량이 증가함에 따라 인장탄성율 역시 서서히

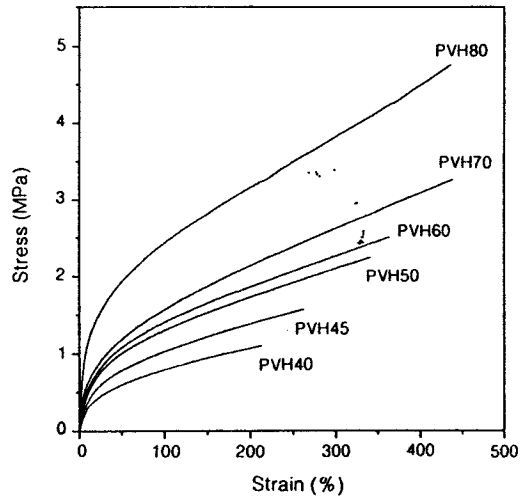


Figure 5. Tensile stress-strain curves as a function of PVH content against ES at room temperature.

증가함을 보이다가 PVH70과 PVH80에서 급격한 변화를 보여주고 있다. 이는 Figure 2에서 보여준 이온전도도의 경향과 상반됨을 알 수 있는데, PVH의 함량이 증가할수록 단위부피 당 사슬의 농도가 증가되고, 따라서 형성되는 물리적 겔의 3차원 망상구조를 이루는 junction zone이 발달되어 전체적인 응력을 증가시키고 동시에 변형율에는 보다 적은 영향을 미쳐 Figure 5와 6에 상응하는 인장강도 및 인장탄성율의 증가가 나타나는 것으로 설명되어질 수 있다. 특히 PVH70과 PVH80사이에서의 급격한 변화는 이들 사이의 PVH함량을 경계로 겔의 3차원 망상구조형성이 급격히 발달하여 기계적 성질은 크게 향상시키는 반면 연속적인 전도경로형성을 방해하여 이온전도도를 감소시키는 것으로 생각된다.

Figure 7에 PVH 함량에 따른 압축탄성율의 변화를 나타내었다. 인장시험과 마찬가지로 PVH의 함량이 증가할수록 압축탄성율이 증가하며 PVH70과 PVH80사이에서 상당한 변화가 있음을 보여주고 있다. 그러나 일반적으로 압축탄성율은 인장탄성율보다 큰 값을 나타내며 고분자의 경우에 있어서는 인장탄성율과 압축탄성율의 비가 약 3 : 8정도 내지는 이보다 적게 된다. 이는 가해진 하중의 방향과 더불어 각기 다른 시험에서 발생하는 분자적인 요인에 기인한다.<sup>32</sup> 또한 겔의 경우에 있어서는 가해진 하중아래에

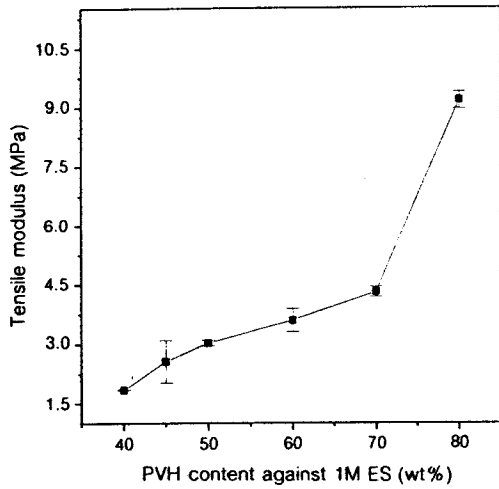


Figure 6. Tensile modulus variations with PVH content against ES at room temperature.

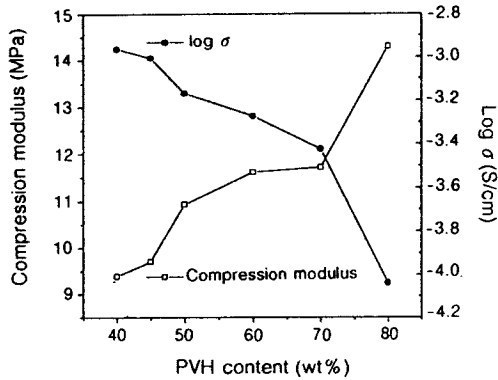
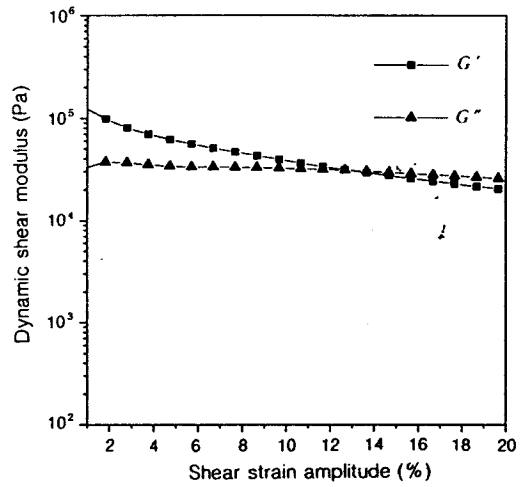
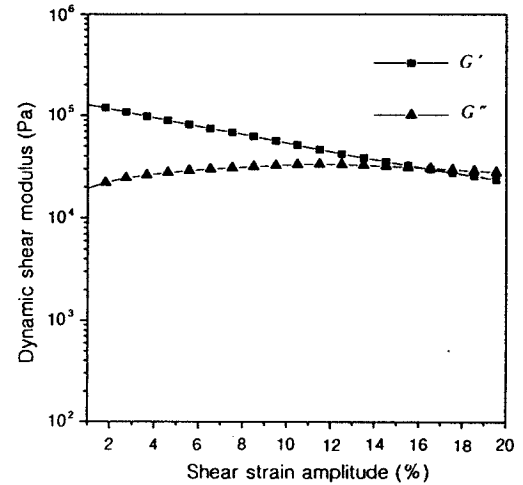


Figure 7. Compression modulus and ionic conductivity as a function of PVH content against ES at room temperature.

있는 함침된 용액의 거동을 고려해야 한다. 압축 시험시 가해진 하중의 일부는 용액에, 나머지는 겔의 3차원 망상구조에 부가된다. 이때 만약 완전히 겔화가 된 상태라면 겔의 3차원 망상구조에 함침되어 있는 용액이 즉시 흘러나오지 않아 겔은 마치 비압축성 물질처럼 작용을 하면서 용액에 부가된 하중은 용액 내의 압력이 0이 될 때까지 증가한 다음, 겔의 망상구조에 전달되어 큰 압축탄성율을 나타낼 것이다.<sup>33,34</sup> 따라서 PVH 함량이 적을수록 겔의 3차원 망상구조가 덜 발달되어 압축시험시 즉시 용액이 흘러나와 적



(a) PVH70

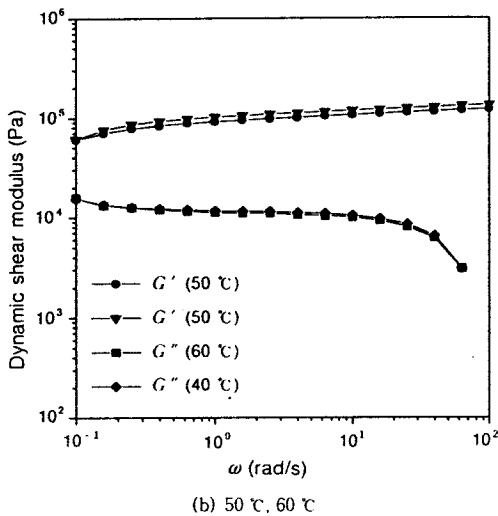
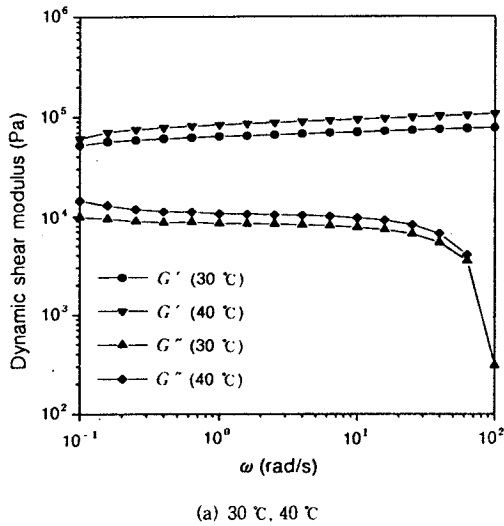


(b) PVH80

Figure 8. Variation of dynamic shear modulus for PVH70 and PVH80 at room temperature with shear strain amplitude at 0.05 Hz.

은 압축탄성율을 값을 나타내고, PVH70과 PVH80사이에서의 큰 변화는 역시 이들 사이의 PVH함량을 경계로 겔의 3차원 망상구조가 매우 다르게 형성되기 때문이라 생각된다.

동역학적 성질: Figure 7(a), 7(b)는 각각 PVH70과 PVH80의 일정 주파수(0.05 Hz)에서 변형 크기에 대한 저장탄성율( $G'$ )과 손실탄성율( $G''$ )을 나타낸 것이다. PVH70의 경우 낮은 변형 크기(1%)



**Figure 9.** Variation of dynamic shear modulus for PVH40 at various temperature with frequency at 1% shear strain amplitude.

에서는  $G'$ 이  $G''$ 보다 높은 값을 나타내나 변형의 크기가 증가함에 따라 감소하여 약 12%의 변형 크기에서 역전이 일어나 20%의 변형에서는  $G''$ 이  $G'$ 을 압도하게 됨을 볼 수 있다. 이는 높은 변형의 크기에서는 비록 변형이 제거되었을 때 즉시 회복되기는 하지만 어떤 방식에 의해서 고분자 전해질내 겔의 3차원 망상구조가 파괴되어 탄성보다 점성적인 요인이 강해지기 때문인 것으로 설명될 수 있다.<sup>23</sup> 특히

PVH80의 경우에 있어서는 역전이 일어나는 변형의 크기가 16%로 PVH70보다 상당히 증가하였고 이는 PVH80이 더욱 강한 겔의 3차원 망상구조가 형성되었음을 보여준다. Figure 9(a), 9(b)는 1%의 변형 하에서 주파수와 온도변화에 따른 PVH40의  $G'$ 과  $G''$ 의 변화를 나타낸 것이다. 주파수에 상관없이  $G'$ 이  $G''$ 을 압도하면서 거의 평행을 이루고, 이는 일반적으로 순수한 사슬얽힘에 의해서만 형성된 고분자용액과 같은 경우에 있어서는 주파수에 대한  $G'$ 과  $G''$ 의 변화에 있어서 매우 낮은 주파수에서는  $G''$ 이  $G'$ 를 압도하다가 주파수가 증가함에 따라 역전이 일어남을 볼 수 있으나 겔의 경우 낮은 변형 크기에서는 이러한 현상이 일어나지 않고  $G'$ 이  $G''$ 을 지배하면서 약 102초 정도의 시간 동안 매우 평탄한 영역을 띤다는 Almdal의<sup>34</sup> 겔에 대한 정의와 잘 일치하여 겔 형성을 확인할 수가 있었다. 또한 PVH40이 고분자 지지체가 가장 적게 함유된 시료지만 60 °C까지의 온도에서도 안정된 겔이 형성됨을 확인할 수 있었다.

### 결론

이차 전지제작시 우수한 이온전도도를 가지는 동시에 필요한 기계적 성질을 가지는 P(VdF-co-HFP)계의 겔형 고분자 전해질을 제조하여 이온전도도 및 기계적 성질을 중심으로 연구를 시행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 다양한 농도의 전해액 (EC/ $\gamma$ -BL/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)을 제조하여 이온전도도를 측정된 결과 전하운반체인 리튬이온 수와 그 이동도의 상호작용의 결과로서 1M 농도에서 최대의 이온전도도를 보였고 겔형 고분자 전해질의 이온전도도는 첨가된 1M 리튬전해액의 함량에 비례했고, PVH40의 경우 25 °C에서  $1.09 \times 10^{-4}$  S/cm의 이온전도도를 나타내었다.
2. PVH70과 PVH80 사이에서 급격한 이온전도도의 감소를 보였으며 이는 어느 한계 이상의 고분자 매트릭스가 함유될 시 리튬전해액의 감소이외에 리튬 전해액으로 형성된 연속된 전도경로가 감소되어 전도도가 급격히 감소되는 것으로 생각된다.
3. 고분자 매트릭스의 함량이 증가할수록 인장강도, 인장탄성율, 압축강도가 모두 증가했으며, 특히 이온전도도의 경우처럼 PVH70과 PVH80에서 급격



한 변화가 있었으며, 이는 겔의 3차원 망상구조의 발현과 관계가 깊다고 생각된다.

4. 동역학적 성질의 측정시 전형적인 겔의 거동을 보였으며 특히 가해진 변형의 크기에 따라서 그 저장탄성률( $G'$ )과 손실탄성률( $G''$ )의 거동이 변화됨을 보였다. 이도 또한 겔의 3차원 망상구조의 형성에 원인이 있다고 생각된다.

5. P(VdF-co-HFP)가 41.2 wt%, 1 M 리튬전해액이 58.8 wt%가 함유된 PVH70이 비교적 좋은 이온전도도( $0.3 \times 10^{-4}$  S/cm)와 기계적 성질을 가져 최적의 혼합비율이라고 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 가능성 고분자 신소재 연구센터와 1999년도 한양대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었음.

### 참 고 문 헌

1. Y. Chen and J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1833 (1993).
2. *Nikkei Electronics Asia*, **32**, 3 (1998).
3. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews", vols. 1 and 2. Elsevier, London, 1987, 1989.
4. P. V. Wright, *Br. Polymer J.*, **7**, 319 (1975).
5. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duclot, *Extended Abstract Second International Meeting on Solid Electrolytes*, St. Andrew, Scotland, 20-22, Sept., 1978.
6. S. H. Kim, J. Y. Kim, H. S. Kim, and H. N. Cho, *Solid State Ionics*, **116**, 63 (1999).
7. C. Robitaille and J. Prud'homme, *Macromolecules*, **16**, 665 (1985).
8. Y. Tada, M. Sato, M. Takeno, T. Kameshima, Y. Nakacho, and K. Shigehara, *Makromol. Chem. Phys.*, **195**, 571 (1994).
9. P. M. Blonsky, D. F. Shriver, H. R. Allcock, and P. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
10. L. Gao and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1174 (1997).
11. J. Y. Kim and S. H. Kim, *Solid State Ionics*, in press.
12. A. Kilis, J. F. LeNest, and H. Cheradame, *Makromol. Chem.*, **183**, 2835 (1982).
13. M. Watanabe, *Polym. J.*, **17**, 549 (1985).
14. M. Kono, E. Hayashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1521 (1998).
15. M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, and I. Shinotvara, *J. Polym. Sci. Polym. Physics*, **21**, 930 (1983).
16. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657 (1990).
17. M. Alamgir and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993).
18. O. Bohnke, G. Frand, M. Rezrazi, C. Rousselot, and C. Truche, *Solid State Ionics*, **66**, 105 (1993).
19. A. M. Christie and C. A. Vincent, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 255 (1996).
20. E. Tsuchida, H. Ohno, and K. Tsunemi, *Electrochimica Acta*, **28**, 591 (1983).
21. E. Tsuchida, K. Tsunemi, and H. Ohno, *Electrochimica Acta*, **28**, 833 (1983).
22. Z. Jiang, B. Carroll, and K. M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **42**, 2667 (1997).
23. A. M. Voice, J. P. Southall, V. Rogers, K. H. Matthews, G. R. Davies, J. E. McIntyre, and I. M. Ward, *Polymer*, **35**, 3363 (1994).
24. F. Croce, G. B. Appetecchi, S. Slane, M. Salomon, M. Tavarez, S. Arumugam, Y. Wang, and S. G. Greenbaum, *Solid State Ionics*, **86-88**, 307 (1996).
25. W. T. Whang and C. L. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1635 (1995).
26. J. P. Southall, H. V. St. A. Hubbard, S. F. Johnston, V. Rogers, G. R. Davies, J. E. McIntyre, and I. M. Ward, *Solid State Ionics*, **85**, 51 (1996).
27. T. Ichino, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 567 (1999).
28. H. J. Rhoo, H. T. Kim, J. K. Park, and T. S. Hwang, *Electrochimica Acta*, **42**, 1571 (1997).
29. S. B. Ross-Murphy, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 1534 (1998).
30. R. C. Domszy, R. Alamo, C. O. Edwards, and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **19**, 310 (1986).
31. M. Tazaki, R. Wada, M. Okabe, and T. Homma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1517 (1997).
32. L. E. Nielsen and R. F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2nd Ed., p. 250.
33. S. L. Sharp and A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.*, **10**, 825 (1998).
34. K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, and O. Kramer, *Polym. Gels Networks*, **1**, 5 (1993).